IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Atsushi YANAI et al.

Serial Number: Not yet assigned Examiner: Not yet assigned

Filed: March 4, 2004 Art Unit: Not yet assigned

For: LITHIUM SECONDARY BATTERY

Customer No.: 20374

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

March 4, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-059683, filed March 6, 2003

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK

Keiko Tanaka Kubovcik Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SNY-054
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/jbf

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 3月 6日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-059683

[ST. 10/C]:

[JP2003-059683]

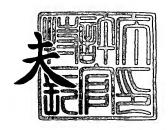
出 願 人
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2004年 2月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

LCA1030017

【提出日】

平成15年 3月 6日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01M 6/14

H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

柳井 敦志

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

柳田 勝功

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

喜田 佳典

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

池町 隆明

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

能間 俊之

【特許出願人】

【識別番号】

000001889

【氏名又は名称】

三洋電機株式会社

【代表者】

桑野 幸徳

【代理人】

【識別番号】

100087572

【弁理士】

【氏名又は名称】

松川 克明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

009656

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9401514

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、活物質に炭素材料を用いた負極と、 γ ーブチロラクトンを主溶媒とする非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えたリチウム電池において、上記の負極における炭素材料に、ラマン分光法によって求められるR値(I_D / I_G)が 0 . 2 以上の炭素材料を用いると共に、上記の非水電解液 1 0 0 重量部に対して、ビニレンカーボネートを 0 . 1 重量部以上、ビニルエチレンカーボネートを 0 . 1 重量部以上添加させたことを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 請求項1に記載のリチウム電池において、上記の非水電解液における非水系溶媒中にγーブチロラクトンが90体積%以上含有されていることを特徴とするリチウム電池。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載のリチウム電池において、上記の非水電解液100重量部に対して、ビニレンカーボネートを0.1~3重量部、ビニルエチレンカーボネートを0.1~8重量部の範囲で添加させたことを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極と、活物質に炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えたリチウム電池に係り、特に、リチウム電池における熱安定性を高めるために、非水電解液にγーブチロラクトンを主溶媒とする非水系溶媒を用いた場合においても、負極に用いた炭素材料に対するリチウムイオンの挿入及び脱離が適切に行われて、十分な放電特性が得られるようにした点に特徴を有するものである。

[0002]

【従来の技術】

近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池として、非水系溶媒に溶質を溶解 させた非水電解液を使用し、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力のリチウ ム電池が利用されるようになった。

[0003]

ここで、このようなリチウム電池においては、その負極に用いる材料として、 リチウムイオンの吸蔵,放出が可能な黒鉛やコークス等の炭素材料が広く利用さ れている。

[0004]

また、上記の非水電解液における非水系溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、スルホラン、γーブチロラクトン、エチルメチルカーボネート等を単独又は複数混合させたものが一般に利用されている。

[0005]

そして、近年においては、このようなリチウム電池における安全性を高めるために、上記の非水系溶媒として、高沸点で熱的安定性に優れたγーブチロラクトンを用いることが検討されるようになった。

[0006]

しかし、負極に炭素材料を用いた場合において、非水電解液における非水系溶媒に γ ーブチロラクトンを用いると、負極に用いた炭素材料の表面にリチウムイオンの透過性に優れた被膜が形成されず、充放電が困難になると共に、 γ ーブチロラクトンが分解される副反応等が生じて、保存特性も低下するという問題があった。

[0007]

このため、γーブチロラクトンを用いた非水系溶媒に、負極に用いた炭素材料の表面にリチウムイオンの透過性に優れた被膜を形成する能力のあるエチレンカーボネート等を添加させることが検討されている。

[0008]

しかし、このようにγーブチロラクトンを用いた非水系溶媒にエチレンカーボネート等を添加させるにあたり、その添加量が少ないと、炭素材料の表面にリチウムイオンの透過性に優れた被膜が適切に形成されなくなる一方、その添加量が多くなりすぎると、非水電解液の熱的安定性が低下して、リチウム電池における

安全性を十分に高めることができなくなるという問題があった。

[0009]

また、近年においては、非水系溶媒にビニルエチレンカーボネートを添加させて、リチウム電池における充放電効率、高温下における保存特性やサイクル特性を向上させることが提案されている(例えば、特許文献 1 参照)。

[0010]

しかし、上記のような非水系溶媒にビニルエチレンカーボネートを添加させた 場合においても、依然として、リチウム電池における放電特性を十分に向上させ ることができないという問題があった。

[0011]

【特許文献1】

特開2001-6729号公報

[0012]

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、正極と、活物質に炭素材料を用いた負極と、非水電解液とを備えたリチウム電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、リチウム電池における熱安定性を高めるために、非水電解液にγーブチロラクトンを主溶媒とする非水系溶媒を用いた場合においても、負極に用いた炭素材料に対するリチウムイオンの挿入及び脱離が適切に行われて、十分な放電特性や保存特性が得られるようにすることを課題とするものである。

[0013]

【課題を解決するための手段】

この発明においては、上記のような課題を解決するため、正極と、活物質に炭素材料を用いた負極と、 γ ーブチロラクトンを主溶媒とする非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えたリチウム電池において、上記の負極における炭素材料に、ラマン分光法によって求められるR値(I_D / I_G)が 0. 2 以上の炭素材料を用いると共に、上記の非水電解液 1 0 0 重量部に対して、ビニレンカーボネートを 0. 1 重量部以上、ビニルエチレンカーボネートを 0. 1 重量部以上添加させるようにしたのである。

[0014]

そして、この発明におけるリチウム電池のように、 γ ーブチロラクトンを主溶媒とする非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液 100 重量部に対して、ビニレンカーボネートを 0.1 重量部以上、ビニルエチレンカーボネートを 0.1 重量部以上添加させると、負極における炭素材料に、ラマン分光法によって求められる R値(I_D I_G)が 0.2 以上の炭素材料を用いた場合においても、この炭素材料の表面にリチウムイオンの透過性に優れた被膜が適切に形成され、炭素材料に対するリチウムイオンの挿入及び脱離が適切に行われるようになると共に、 γ ーブチロラクトンが分解される副反応も抑制され、熱安定性に優れると共に、十分な放電特性や保存特性を有するリチウム電池が得られるようになる。

[0015]

ここで、負極に使用する上記の炭素材料におけるR値(I_D/I_G)は、レーザーラマンスペクトル測定による $1580\,c\,m^{-1}$ 付近のピーク強度(I_G)に対する $1360\,c\,m^{-1}$ 付近のピーク強度(I_D)の比である。そして、 $1580\,c\,m^{-1}$ 付近のピークは黒鉛構造に近い六方対称性の結晶構造を持った部分に起因したピークであるのに対して、 $1360\,c\,m^{-1}$ 付近のピークは炭素材料の結晶が乱れた非晶質構造の部分に起因したピークであり、このR値(I_D/I_G)は、炭素材料の表層における非晶質部分の割合が大きいほど大きな値を示す。

[0016]

そして、上記のようにラマン分光法により求められるR値(I_D/I_G)が0. 2以上で表面における結晶性が低くなった炭素材料を用いると、非水電解液に添加されたビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートによって、この炭素材料の表面に、均一でリチウムイオンの透過性に優れた緻密な被膜が形成されるようになると共に、負極と非水電解液との界面において γ -ブチロラクトンが分解するのが抑制されるようになる。しかし、このR値(I_D/I_G)が大きくなりすぎると、炭素材料の表面が非常に非晶質な状態になり、充放電効率が低下する等の問題が生じるため、上記の炭素材料としては、好ましくは上記のR値(I_D/I_G)が0. $2\sim0$. 8の範囲になったものを、より好ましくは0. $3\sim0$. 6の範囲になったものを用いるようにする。



また、高い放電容量をもつリチウム電池が得られるようするためには、上記の炭素材料として、黒鉛系材料を用いることが好ましく、X線回折により求められる(002)面の面間隔 d_{002} が0. $335\sim0$. 338 n mの範囲であり、かつ c 軸方向の結晶子の大きさ L c が 30 n m以上のものを用いることが好ましく、特に、 d_{002} が0. $335\sim0$. 336 n mの範囲であり、かつ L c が 10 0 n m以上のものを用いることが好ましい。また、高率での放電特性に優れたリチウム電池が得られるようにするためには、X線回折による(002)面のピーク強度 10 02と(110)面のピーク強度 11 0との比(11 0 10 02)が 10 02 10 02 10 03 10 03 10 03 10 03 10 03 10 03 10 03 10 03 10 04 10 05 10 06 10 06 10 06 10 06 10 06 10 06 10 06 10 07 10 06 10 07 10 06 10 07 10 07 10 07 10 08 10 08 10 09 10 09 10 09 10 09 10 00

[0018]

また、上記のようにR値(ID/IG)が0.2以上になった炭素材料を得るにあたっては、芯材となる結晶性の高い黒鉛等からなる第一炭素材料の表面の一部又は全部を、この第一炭素材料より結晶性の低い第二炭素材料で被覆させるようにすることができ、このようにすると炭素材料の表面の結晶性を適切に制御することができ、放電特性に優れたリチウム電池が得られる。

[0019]

ここで、上記のように芯材となる結晶性の高い第一炭素材料の表面の一部又は全部を、この第一炭素材料より結晶性の低い第二炭素材料で被覆させるにあたっては、芯材となる第一の炭素材料を炭化可能な有機化合物と混合して焼成する方法や、CVD法等によって被覆させる方法が挙げられる。具体的には、芯材となる第一炭素材料を、ピッチやタール等の中や、フェノールホルムアルデヒド樹脂、フルフリールアルコール樹脂、カーボンブラック、塩化ビニリデン、セルロース等をメタノール、エタノール、ベンゼン、アセトン、トルエン等の有機溶媒に溶解した溶液の中に浸漬させた後、これを不活性雰囲気中において500℃~1800℃、好ましくは700℃~1400℃で炭化させることにより製造することができる。

[0020]

また、この発明におけるリチウム電池において、上記のように非水電解液にビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートを添加させるにあたり、添加させるビニレンカーボネートやビニルエチレンカーボネートの量が多くなると、リチウム電池における放電容量や充放電効率が低下するため、非水電解液100重量部に対して、ビニレンカーボネートを0.1~3重量部、ビニルエチレンカーボネートを0.1~8重量部の範囲で添加させることが好ましい。

[0021]

また、上記の非水電解液に用いる γ ーブチロラクトンを主溶媒とする非水系溶媒においては、エチレンカーボネートやジエチルカーボネート等の一般に使用されている他の非水系溶媒を混合させることも可能であるが、他の非水系溶媒の量が多くなりすぎると、非水電解液の熱的安定性が低下するため、非水系溶媒中に γ ーブチロラクトンの量が90体積%以上、好ましくは95体積%以上、より好ましくは97体積%以上含有されるようにする。

[0022]

また、上記のγーブチロラクトンを主溶媒とする非水系溶媒に、他の非水系溶媒としてエチレンカーボネートを混合させると、このエチレンカーボネートによって負極に用いた炭素材料の表面にリチウムイオンの透過性に優れた被膜が形成されるようになる。しかし、エチレンカーボネートを混合させる量が多くなると、非水電解液における熱的安定性が低下するため、非水系溶媒中におけるエチレンカーボネートの量を10体積%以下、好ましくは5体積%以下、より好ましくは非水電解液の熱的安定性が低下するのを無視できる3体積%以下にすることが望ましい。

[0023]

また、このリチウム電池において、セパレータに対する非水電解液の濡れ性を向上させるためには、この非水電解液にリン酸トリオクチル等の界面活性剤を添加させることが好ましい。

[0024]

一方、上記の非水電解液に用いる溶質としては、リチウム電池において一般に使用されているものを用いることができ、例えば、LiPF6, LiAsF6,

LiBF4, LiCF3SO3, LiN($C_1F_{21+1}SO_2$) ($C_mF_{2m}+1SO_2$) (I_r mは1以上の整数), LiC(I_r CpF2p+1SO2) (I_r qF2q+1SO2) (I_r CrF2r+1SO2) (I_r p, q, rは1以上の整数) 等を単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。また、非水電解液中における溶質の濃度も、従来の非水電解液の場合と同様に、 I_r 0. I_r 1. I_r 5 モルの範囲、好ましくは 0. I_r 5 モルの範囲にする。

[0025]

なお、この発明におけるリチウム電池において、その正極に使用する材料については特に限定されず、一般に用いられている正極材料を使用することができ、例えば、リチウムコバルト酸化物 $LiCoO_2$ 、リチウムニッケル酸化物 $LiNiO_2$ 、リチウムマンガン酸化物 $LiMiO_2$ 、リチウムマンガン酸化物 $LiMiO_3$ を用いることができる。

[0026]

【実施例】

以下、この発明に係るリチウム電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例に係るリチウム電池においては、放電特性が向上することを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明におけるリチウム電池は下記の実施例に示したものに限定されるものでなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

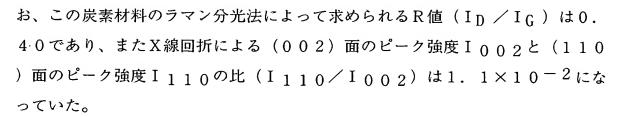
[0027]

(実施例1)

実施例1においては、直径が24.0mm,厚さが3.0mmになった図1に示すような扁平なコイン型の試験用電池を作製した。

[0028]

この試験用電池において、負極となる作用極を作製するにあたっては、炭素材料として、黒鉛粉末($d_{002}=0.336nm$ 、 $L_c>100nm$)を溶融状態のピッチに浸漬させた後、これを乾燥させてピッチで被覆された黒鉛を得、このピッチで被覆された黒鉛を、窒素雰囲気中において1100℃で2時間焼成させ、上記の黒鉛の表面が低結晶性炭素で被覆されたものを用いるようにした。な



[0029]

そして、この炭素材料を97.5重量部、スチレンブタジエンゴムを1重量部、カルボキシメチルセルロースを1.5重量部の割合で混合させた後、この混合物に水を加えてスラリー状にし、このスラリーを銅箔からなる集電体の片面に塗布し、これを乾燥させた後、圧延し、直径20mmの円板状に切り出して負極となる作用極を作製した。

[0030]

また、この試験用電池において、対極としては、所定厚みのリチウム圧延板を 直径20mmの円板状に打ち抜いたものを用いるようにした。

[0031]

また、非水電解液としては、 γ ーブチロラクトンからなる非水系溶媒に、溶質として四フッ化ホウ酸リチウムLiBF $_4$ を1.2モル/リットルの濃度になるように溶解させたものを用いた。そして、この非水電解液100重量部に対して、ビニレンカーボネート(VC)を2重量部、ビニルエチレンカーボネート(VEC)を5重量部、界面活性剤のリン酸トリオクチルを5重量部の割合で添加させた。

[0032]

そして、試験用電池を作製するにあたっては、ポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータ3に上記の添加物が添加された非水電解液を含浸させ、このセパレータ3を上記の正極となる対極1と負極となる作用極2との間に挟み込み、電池缶4の底部4aに上記の作用極2における集電体2aを接触させると共に、上記の対極1を電池缶4の上蓋4bに接触させるようにして、これらを電池缶4内に収容させ、上記の底部4aと上蓋4bとを絶縁パッキン5によって電気的に絶縁させた。

[0033]

(実施例2~4及び比較例1,2)

実施例2~4及び比較例1,2においては、上記の実施例1における非水電解液に対して添加させるビニレンカーボネート(VC)やビニルエチレンカーボネート(VEC)の量を変更させ、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、実施例2~4及び比較例1,2の各試験用電池を作製した。

[0034]

ここで、上記の非水電解液100重量部に対して添加させるビニレンカーボネート(VC)やビニルエチレンカーボネート(VEC)の量を、実施例2ではビニレンカーボネート(VC)を2重量部、ビニルエチレンカーボネート(VEC)を10重量部にし、実施例3ではビニレンカーボネート(VC)を4重量部、ビニルエチレンカーボネート(VEC)を5重量部にし、実施例4ではビニレンカーボネート(VC)を4重量部、ビニルエチレンカーボネート(VEC)を10重量部にし、比較例1ではビニルエチレンカーボネート(VEC)を5重量部、ビニレンカーボネート(VC)を10重量部、ビニレンカーボネート(VC)を10重量部、ビニレンカーボネート(VC)を10重量部、ビニレンカーボネート(VC)を加えないようにし、比較例2ではビニルエチレンカーボネート(VEC)を10重量部、ビニレンカーボネート(VC)を加えないようにした。

[0035]

[0036]

その後、上記の各試験用電池において、電流密度 $0.25\,\mathrm{m\,A/c\,m^2}$ の定電流で、それぞれ対極に対する作用極の電圧が $1.0\,\mathrm{V}$ になるまで、上記のように

リチウムイオンが挿入された炭素材料からリチウムイオンを脱離させた。そして、このように各試験用電池の作用極における炭素材料からリチウムイオンを脱離させた場合において、各試験用電池の炭素材料における容量 Q 2 (mAh/g)を求めると共に、炭素材料におけるリチウムイオンの充放電効率として、上記の容量 Q 1 に対する容量 Q 2 の比率 $[(Q2/Q1) \times 100]$ を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

[0037]

さらに、上記のように炭素材料からリチウムイオンを脱離させた後、周波数領域 $20 \, \mathrm{k} \, \mathrm{Hz} \sim 10 \, \mathrm{mHz}$ の範囲で、振幅 $10 \, \mathrm{mV}$ で交流インピーダンス測定を行い、上記の実施例 $1 \sim 4$ 及び比較例 1 、2 の各試験用電池における反応抵抗($\Omega \cdot \mathrm{cm}^2$)を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

[0038]

【表1】

	V C 重量部	VEC 重量部	Q2 (mAh/g)	充放電効率 (%)	反応抵抗 (Q·cm ²)
実施例1	2	5	366	93.5	5 4
実施例2	2	1 0	360	93.1	6 3
実施例3	4	5	3 5 3	92. 9	5 2
実施例4	4	1 0	354	93.1	4 7
比較例1	0	5	3 5 6	93.9	8 8
比較例2	0	1 0	358	93.7	9 9

[0039]

この結果から明らかなように、非水系溶媒に γ ーブチロラクトンを用いた非水電解液にビニレンカーボネート(VC)とビニルエチレンカーボネート(VEC)とを添加させた実施例 $1\sim 4$ の各試験用電池は、非水電解液にビニルエチレンカーボネート(VC)を添加させてビニレンカーボネート(VC)を添加させていない比較例 1 、 2 の各試験用電池に比べて、反応抵抗が大きく減少して

おり、放電特性が大きく向上された。

[0040]

[0041]

なお、この実施例においては、上記のような試験用電池によって評価を行ったが、正極にリチウムコバルト酸化物 $LiCoO_2$ 、リチウムニッケル酸化物 $LiNiO_2$ 、リチウムマンガン酸化物 $LiMn_2O_4$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物からなる正極材料を用いた通常のリチウム電池においても同様の効果が得られ、反応抵抗が低下して、負極に用いた炭素材料に対するリチウムイオンの挿入及び脱離が適切に行われ、優れた充放電特性が得られる。

[0042]

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明におけるリチウム電池においては、 γ ーブチロラクトンを主溶媒とする非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液 100 重量部に対して、ビニレンカーボネートを 0.1 重量部以上、ビニルエチレンカーボネートを 0.1 重量部以上添加させるようにしたため、負極における炭素材料に、ラマン分光法によって求められる R値(I_D / I_G)が 0.2 以上の炭素材料を用いた場合においても、この炭素材料の表面にリチウムイオンの透過性に優れた被膜が適切に形成されて、この炭素材料に対するリチウムイオンの挿入及び脱離が適切に行われるようになると共に、 γ ーブチロラクトンが分解される副反応も抑制され、熱安定性に優れると共に、放電特性や保存特性に優れたリチウム電池が得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

この発明の実施例及び比較例において作製した試験用電池の内部構造を示した断面説明図である。

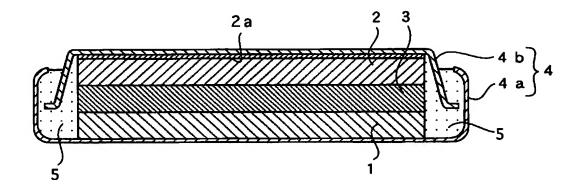
【符号の説明】

- 1 対極(正極)
- 2 作用極(負極)
- 2 a 集電体
- 3 セパレータ
- 4 電池缶

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水電解液にγーブチロラクトンを主溶媒とする非水系溶媒を用いると共に、負極の活物質に炭素材料を用いたリチウム電池において、負極に用いた炭素材料に対するリチウムイオンの挿入及び脱離が適切に行われて、十分な放電特性や保存特性が得られるようにする

【解決手段】 正極 1 と、活物質に炭素材料を用いた負極 2 と、 γ ーブチロラクトンを主溶媒とする非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えたリチウム電池において、負極における炭素材料に、ラマン分光法によって求められる R値(I_D / I_G)が 0 . 2 以上の炭素材料を用いると共に、上記の非水電解液 1 00 重量部に対して、ビニレンカーボネートを 0 . 1 重量部以上、ビニルエチレンカーボネートを 0 . 1 重量部以上添加させた。

【選択図】 図1



出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由] 住 所

住所変更 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社